

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 717 008 A1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
19.06.1996 Patentblatt 1996/25

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C01G 25/02, C01B 13/22

(21) Anmeldenummer: 95117487.9

(22) Anmeldetag: 07.11.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB NL

(30) Priorität: 17.12.1994 DE 4445205

(71) Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft  
D-60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:

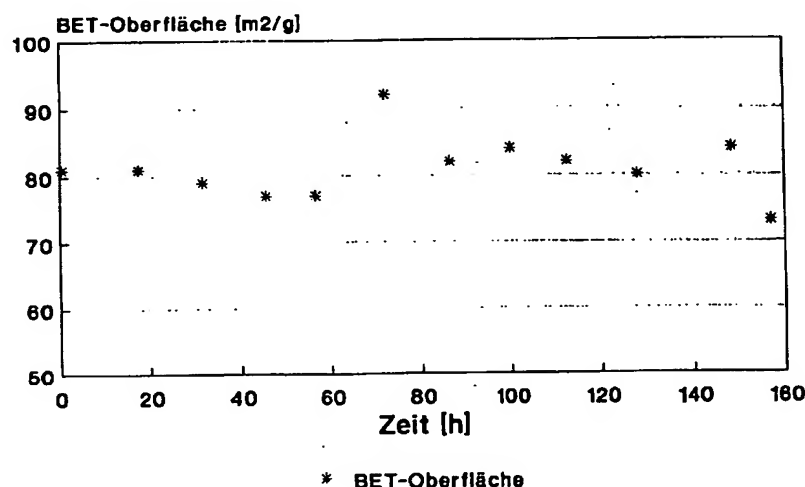
- Mangold, Helmut, Dr.  
D-63517 Rodenbach (DE)
- Hartmann, Werner, Dr.  
D-64832 Babenhausen (DE)
- Kerner, Dieter, Dr.  
D-63450 Hanau (DE)
- Kleinschmit, Peter, Prof.  
D-63457 Hanau (DE)

(54) **Zirkondioxidpulver, Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung**

(57) Pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch hergestelltes Zirkondioxidpulver mit einer spezifischen Oberfläche zwischen 20 und 200 m<sup>2</sup>/g, einer Primärteilchengröße zwischen 7 und 100 nm, einer Stampfdichte des entsäuerten und nicht entsäuerten Zirkondioxides zwischen 40 und 150 g/l mit Searszahlen des entsäuerten und nicht entsäuerten Zirkondioxides zwischen 1 und 20 ml/2g und einem Chlorgehalt des entsäuerten Zirkondioxides kleiner 0,6 Gew.-%.

Es kann hergestellt werden, indem man Zirkonhalogenide verdampft, die Dämpfe allein oder zusammen mit

einem Traggas in einem Brenner mit Luft, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff mischt, die Gase in einer geschlossenen Brennerkammer in einer Flamme miteinander zur Reaktion bringt, die Abgase und das Zirkondioxid in einer Wärmetauschereinheit abkühlt, die Abgase von dem Zirkondioxid abtrennt und gegebenenfalls an dem Zirkondioxid anhaftende Halogenidreste durch eine Wärmebehandlung mit befeuchteter Luft entfernt.



**FIGUR 3**

**BEST AVAILABLE COPY**

EP 0 717 008 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Zirkondioxidpulver, das Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung.

Zirkondioxidpulver kann in den unterschiedlichsten Bereichen, wie zum Beispiel Elektronik, keramische Bauteile, Feuerfestmaterialien, Katalyse, eingesetzt werden.

Es ist bekannt, Zirkondioxidpulver auf flammenhydrolytischem Wege herzustellen (DE 36 11 449). Das bekannte Zirkondioxidpulver weist eine Oberfläche von 104 m<sup>2</sup>/g sowie einen Chloridgehalt von 2.66 Gew.-% auf.

Das bekannte Zirkondioxidpulver hat den Nachteil, daß es während der Herstellung zu Anbackungen im Flammrohr (Reaktionsraum) neigt und daher unerwünschte Betriebsunterbrechungen verursacht.

Es bestand somit die Aufgabe, ein Zirkondioxidpulver, welches diese Nachteile nicht aufweist, herzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist ein pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch hergestelltes Zirkondioxidpulver, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die spezifische Oberfläche der Zirkondioxide zwischen 20 und 200 m<sup>2</sup>/g liegt, die Primärteilchen, die gegebenenfalls miteinander verwachsen sind, zwischen 7 und 100 nm groß sind, die Stampfdichte der entsäuerten und nicht entsäuerten Zirkondioxide zwischen 40 und 150 g/l liegt, die Searszahlen der entsäuerten und der nicht entsäuerten Zirkondioxide zwischen 1 und 20 ml/2g liegt, und der Chlorgehalt der entsäuerten Zirkondioxide kleiner 0,6 Gew.-% ist.

Insbesondere kann das erfindungsgemäße Zirkondioxidpulver die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten aufweisen:

ZrO <sub>2</sub> [Gew.-%]	96 - 100
HfO <sub>2</sub> [Gew.-%]	4 - 0
Chlorgehalt unentsäuert [Gew.-%]	2 - 4
Chlorgehalt entsäuert [Gew.-%]	< 0,6
Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	20 - 200
Primärteilchengröße [nm]	7 - 80
Stampfdichte des entsäuerten und nicht entsäuerten Zirkondioxides [g/l]	40 - 150
Kristallphase des unentsäuerten Zirkondioxides	tetragonal und kubisch geringer Anteil monoklin
Kristallphase des entsäuerten Zirkondioxides	monoklin und tetragonal
Searszahl des entsäuerten und des nicht entsäuerten Zirkondioxides	1 - 20

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch hergestellten Zirkondioxidpulvers, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Zirkonhalogenide, vorzugsweise das Chlorid, verdampft, den Dampf allein oder zusammen mit einem Traggas, zum Beispiel Stickstoff, in einer Mischeinheit in einem Brenner mit Luft, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff mischt, die Gase in einer geschlossenen Brennerkammer in einer Flamme miteinander zur Reaktion bringt, anschließend die heißen Abgase und das Zirkondioxid in einer Wärmetauschereinheit abkühlt, die Abgase von dem Zirkondioxid abtrennt, und gegebenenfalls dem erhaltenen Zirkondioxid anhaftende Halogenidreste durch eine Wärmebehandlung mit befeuchteter Luft entfernt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung des pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch hergestellten Zirkondioxides weist die folgenden Vorteile auf:

Die gezielte Veränderung der Gasmengenverhältnisse und damit der Flammenparameter, wie zum Beispiel Luft-überschuß, und damit die genaue Einstellung der Parameter des Zirkondioxides ist sehr einfach möglich.

Es entstehen keine Emissionen von chlorhaltigen Gasen, wie zum Beispiel HCl oder Cl<sub>2</sub>, da in einem geschlossenen System gearbeitet wird.

Anbackungen des Zirkonoxides in den Leitungen werden vermieden. Aufgrund dessen ist eine kontinuierliche Produktion über lange Zeiträume, zum Beispiel mehrere Tage, ohne daß Reinigungsmaßnahmen ergriffen werden müssen, möglich.

Auch bei dem Eintrag von ZrCl<sub>4</sub> werden erfindungsgemäß Anbackungen vermieden, weil man durch die geschlossene Betriebsweise in dem Apparat zur Verdampfung von ZrCl<sub>4</sub> einen Unterdruck erzeugen kann. Die Gase können dann in die Brennkammer expandieren. Das erfindungsgemäß hergestellte Zirkondioxidpulver kann leicht entsäuert

werden, wobei Chloridgehalte von weniger als 0,6 Gew.-% erreicht werden. Aufgrund des überraschend niedrigen Chloridgehaltes kann das erfindungsgemäße Zirkondioxid leicht zur Herstellung von Keramik eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des Zirkondioxidpulvers als Ausgangsprodukte zur Herstellung von Keramiken und Keramikvorprodukten, als Füllstoff, in der Elektronikindustrie, als Wärmedämmmaterial, als katalytische Substanz, als Trägermaterial für Katalysatoren sowie in der Kosmetikindustrie.

#### Beispiele

Figur 1 zeigt die schematische Darstellung der Brenneranordnung, die bei dem Verfahren gemäß der Erfindung benutzt wird. In eine Brennerkammer 1 ragt ein Doppelmantelrohr 2. In die Brennerkammer 1 wird tangential Sekundärluft eingeblasen.

Hinter der Brennerkammer 1 befindet sich eine Ringblende 3, aus der zusätzlich Luft eingegeben werden kann, um die Flamme stabilisieren und abkühlen zu können.

Im Innenrohr des Doppelmantelrohres 2 wird das Ausgangsprodukt  $ZrCl_4$ -Dampf sowie die "Primärluft" geführt. Wahlweise kann hier auch Wasserstoffgas eingespeist werden.

Nur der letzte Teil des Doppelmantelrohres 2 ist als echter Doppelmantel ausgeführt. In diesen letzten Teil wird mittels einer Ringdüse 4 Wasserstoff der Flamme zugeleitet.

Die Primärluft wird - bevor sie mit  $ZrCl_4$ -Dampf vermischt wird - auf Temperaturen von ca. 400 °C aufgeheizt.

Das  $ZrCl_4$  wird in einem geheizten Feststoffverdampfer (Temperatur ca. 530 °C) verdampft. Der Mengenfluß an festem  $ZrCl_4$  wird mittels einer Differentialdosierwaage gemessen und in den geheizten Verdampfer eingetragen.

Aus dem Feststoffverdampfer wird der Zirkonchloriddampf unter Anlegen eines Stickstoffstromes (500 bis 1.500 l/h) in das Innenrohr 5 des Doppelmantelrohres 2 geleitet, wo er sich mit der heißen Primärluft vermischt.

Der für die Flammenhydrolyse notwendige Wasserstoff wird ausschließlich (wahlweise auch vorgeheizt) in den äußeren (letzten) Teil des Ringmantels oder in das Innenrohr 5 des Doppelmantelrohres 2 eingespeist.

Das Doppelmantelrohr 2 ist bis zur Eintrittsstelle des Wasserstoffes geheizt. So ist um das bis zu dieser Stelle als Vollmaterial ausgebildete (äußere) Rohr eine elektrische Heizung gelegt, die dafür sorgt, daß das Gasgemisch im Inneren eine Temperatur von mindestens 380 °C hat.

Die Ausströmgeschwindigkeit der Gase muß über der Zündgeschwindigkeit der Gase, vorzugsweise in einem Bereich von 10 bis 50 m/sec (bezogen auf Normzustand), liegen.

Die Flamme brennt schlauchförmig in das wassergekühlte Flammrohr 6.

Vor dem Flammrohr sitzt eine Ringblende 3, aus der Blendenluft ringförmig nach innen gerichtet ausströmt. Diese Vorrichtung dient der Flammenstabilisierung und der Quenchung der Flamme.

In Tabelle 1 sind verschiedene experimentelle Bedingungen zur Herstellung von pyrogenem Zirkondioxid angegeben.

Nach dem Passieren eines Flammrohres wird das erhaltene Zirkondioxid nach bekannten Verfahren, zum Beispiel in einem Filter oder durch Zyklone, von den salzsäure- oder chlorhaltigen Gasen abgetrennt.

Das Zirkondioxid kann in einem weiteren Schritt durch eine thermische Behandlung von anhaftenden Salzsäureresten befreit werden.

Tabelle 1

Tabelle der experimentellen Bedingungen und analytischen Ergebnisse bei der Herstellung von Zirkondioxid

Beispiele 1 bis 4: Physikalisch-chemische Daten, bezogen auf nicht entsäuertes Zirkondioxid  
Beispiel 5: Physikalisch-chemische Daten, bezogen auf entsäuertes Zirkondioxid

Nr.	L u f t Primär Sekund- Blende ( N m <sup>3</sup> /h )			H <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]	Düse [mm]	ZrCl <sub>4</sub> [kg/h]	N <sub>2</sub> [Nm <sup>3</sup> /h]	Belad Me-Dampf [g/Nm <sup>3</sup> ]	Verhältnis H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		BET [m <sup>2</sup> /g]	Sears [ml/2g]	Schütt [g/l]	Stampf [g/l]	Ent- säue- rung	pH 4 %- Suspen- sion	Chlo- rid- gehalt [Gew.-%]
									[-]	[-]							
1	6.00	6.00	6.00	1.50	12.00	1.6	1.5	209.1	4.88	5.04	70.0	7.93	66.0	78.0	nein	2	> 2
2	10.00	6.00	6.00	1.40	12.00	1.6	1.5	137.3	4.56	6.60	89.0	9.59	59.0	68.0	nein	2	> 2
3	10.00	6.00	6.00	1.40	12.00	0.8	1.5	69.1	9.11	6.60	102.0	10.66	56.0	65.0	nein	2	> 2
4	6.00	6.00	6.00	2.20	12.00	2.0	1.5	260.0	5.73	3.44	81.0	6.36	54.0	66.0	nein	2	> 2
5	7.00	9.00	1.00	2.50	17.00	2.6	0,5	333.3	5.01	2.86	37.0	3.0	61.0	78.0	ja	3.25	0.4

## Abkürzungen:

Luft, Primär = Primärluft im Innenrohr gemischt mit ZrCl<sub>4</sub>-Dampf, Blende = Blendenluft aus Ringdüse, Sekund = Sekundärluft; Düse = Innerer Düsendurchmesser; Belad Me-Dampf = Beladung des Luft-Gasgemisches an Metallhalogenid-Dampf ZrCl<sub>4</sub>; Verhältnis H<sub>2</sub> = Verhältnis von gesamtem eingespeistem Wasserstoff zu stöchiometrisch benötigtem Wasserstoff; Verhältnis O<sub>2</sub> = Verhältnis von gesamtem eingespeistem Sauerstoff zu stöchiometrisch benötigtem Sauerstoff; BET = spezifische Oberfläche; Sears = Searszahl; Schütt = Schüttgewicht; Stampf = Stampfdichte.

**Bestimmung der Sears-Zahl, titriert von pH 4 nach pH 9**

Die Sears-Zahl entspricht dem Verbrauch an 0.1 N NaOH, die benötigt wird, um eine definierte  $\text{ZrO}_2$ -Suspension von pH 4 auf pH 9 einzustellen.

**Durchführung:**

2 g  $\text{ZrO}_2$  werden in einem 400 ml Becherglas mit 200 ml einer gesättigten NaCl-Lösung versetzt und anschließend 1 min mit einem trockenen Ultra-Turrax-Rührer behandelt. Nach dem Durchrühren wird durch kurzes Anschalten des über der Flüssigkeit gehaltenen Rührers der größte Teil der im Rührerkopf noch befindlichen Lösung an die Becherglaswandung geschleudert. Die außen am Rührer hängenden Tropfen werden durch Abstreifen mit einem Becherglas entfernt. Die so vorbereitete Probe wird in ein doppelwandiges Titriergefäß gegeben. Man spült das Becherglas mit 2 bis 3 ml destilliertem Wasser aus und gibt sie noch zur Lösung im Titriergefäß. Es sollte auf keinen Fall mehr Waschwasser verwendet werden, damit das Volumen der Probe konstant bleibt. Zu dieser Suspension gibt man noch weitere 25 g Natriumchlorid hinzu. Durch den Doppelmantel des Titriergefäßes wird Wasser bei 25 °C gepumpt. Bei der nun folgenden eigentlichen Titration wird zunächst in schneller Tropfenfolge und gegen Ende der Titration wesentlich langsamer 0.1 N-Natronlauge zugegeben, bis der pH-Wert von 9 erreicht ist.

Die Sears-Zahl (pH 4 nach pH 9) entspricht dem Verbrauch an 0.1 N NaOH / Einwaage innerhalb dem angegebenen Bereich des pH-Wertes.

In den Beispielen wird der Wasserstoff ausschließlich in den äußeren Ring des Doppelmantelrohres 2 eingespeist.

**Vergleichsbeispiel**

Mit der folgenden Einstellung werden ca. 150 Kilogramm pyrogenes Zirkondioxid nach dem bekannten Verfahren (offener Brenner) hergestellt.

Verdampferluft:	4 Nm <sup>3</sup> /h
Mantel H <sub>2</sub> :	1 Nm <sup>3</sup> /h
Träger-N <sub>2</sub> :	0.5 Nm <sup>3</sup> /h
ZrCl <sub>4</sub> :	3 kg/h
Spez. Oberfläche (Durchschnitt) des nicht entsäuerten Zirkondioxides:	69.5 m <sup>2</sup> /g

Figur 2 zeigt den zeitlichen Verlauf (und den Verlauf der spezifischen Oberfläche der Produkte) der Kampagne nach dem bekannten Verfahren:

Im Verlaufe von 120 Stunden muß die Herstellung insgesamt 11 mal unbeabsichtigt unterbrochen werden, weil Anbackungen im Flammenbereich und beim Produkteintrag keine Produktion mehr erlauben. Nach jeder Unterbrechung (10 Unterbrechungen bis zu 2 Stunden und eine Unterbrechung über mehr als 5 Stunden) muß die Anlage neu angefahren werden.

Figur 3 zeigt den zeitlichen Verlauf einer Produktionskampagne nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gemäß Beispiel 4. Es werden keine Anbackungen im Flammenbereich und beim Produkteintrag beobachtet. Produktionsunterbrechungen treten nicht auf.

**Patentansprüche**

1. Pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch hergestelltes Zirkondioxidpulver, dadurch gekennzeichnet, daß die spezifische Oberfläche der Zirkondioxide zwischen 20 und 200 m<sup>2</sup>/g liegt, die Primärteilchen, die gegebenenfalls miteinander verwachsen sind, zwischen 7 und 100 nm groß sind, die Stampfdichte der entsäuerten und nicht entsäuerten Zirkondioxide zwischen 40 und 150 g/l liegt, die Searszahlen der entsäuerten und nicht entsäuerten Zirkondioxide zwischen 1 und 20 ml/2g liegt, und der Chlorgehalt der entsäuerten Zirkondioxide kleiner 0,6 Gew.-% ist.
2. Verfahren zur Herstellung eines pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch hergestellten Zirkondioxidpulvers gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Zirkonhalogenide verdampft, den Dampf allein oder zusammen mit einem Traggas in einer Mischeinheit in einem Brenner mit Luft, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff mischt,

## EP 0 717 008 A1

die Gase in einer geschlossenen Brennerkammer in einer Flamme miteinander zur Reaktion bringt, anschließend die heißen Abgase und das Zirkondioxid in einer Wärmetauschereinheit abkühlt, die Abgase von dem Zirkondioxid abtrennt und gegebenenfalls an dem erhaltenen Zirkondioxid anhaftende Halogenidreste durch eine Wärmebehandlung mit befeuchteter Luft entfernt.

- 5
3. Verwendung des Zirkondioxidpulvers gemäß Anspruch 1 als Ausgangsprodukte zur Herstellung von Keramiken und Keramikvorprodukten, als Füllstoff und in der Elektronikindustrie, als Wärmedämmmaterial, als katalytische Substanz, als Trägermaterial für Katalysatoren sowie in der Kosmetikindustrie.

10

15

20

25

30

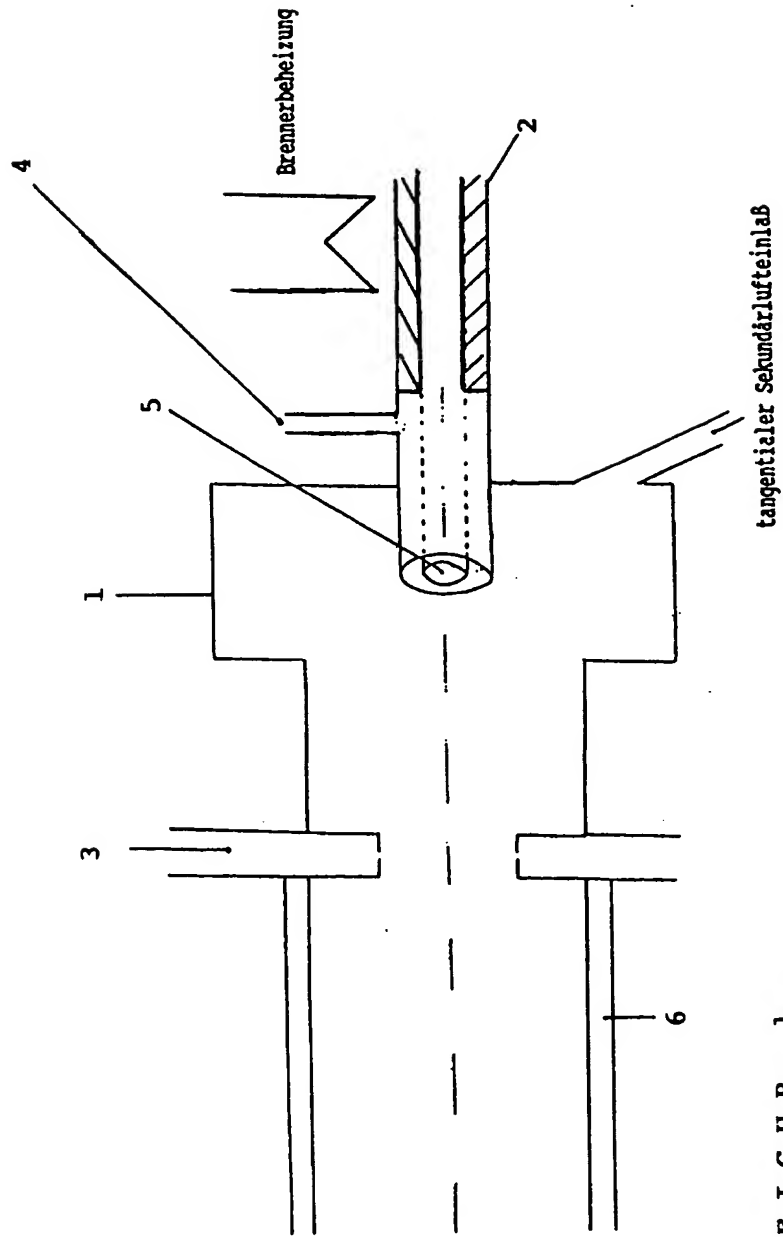
35

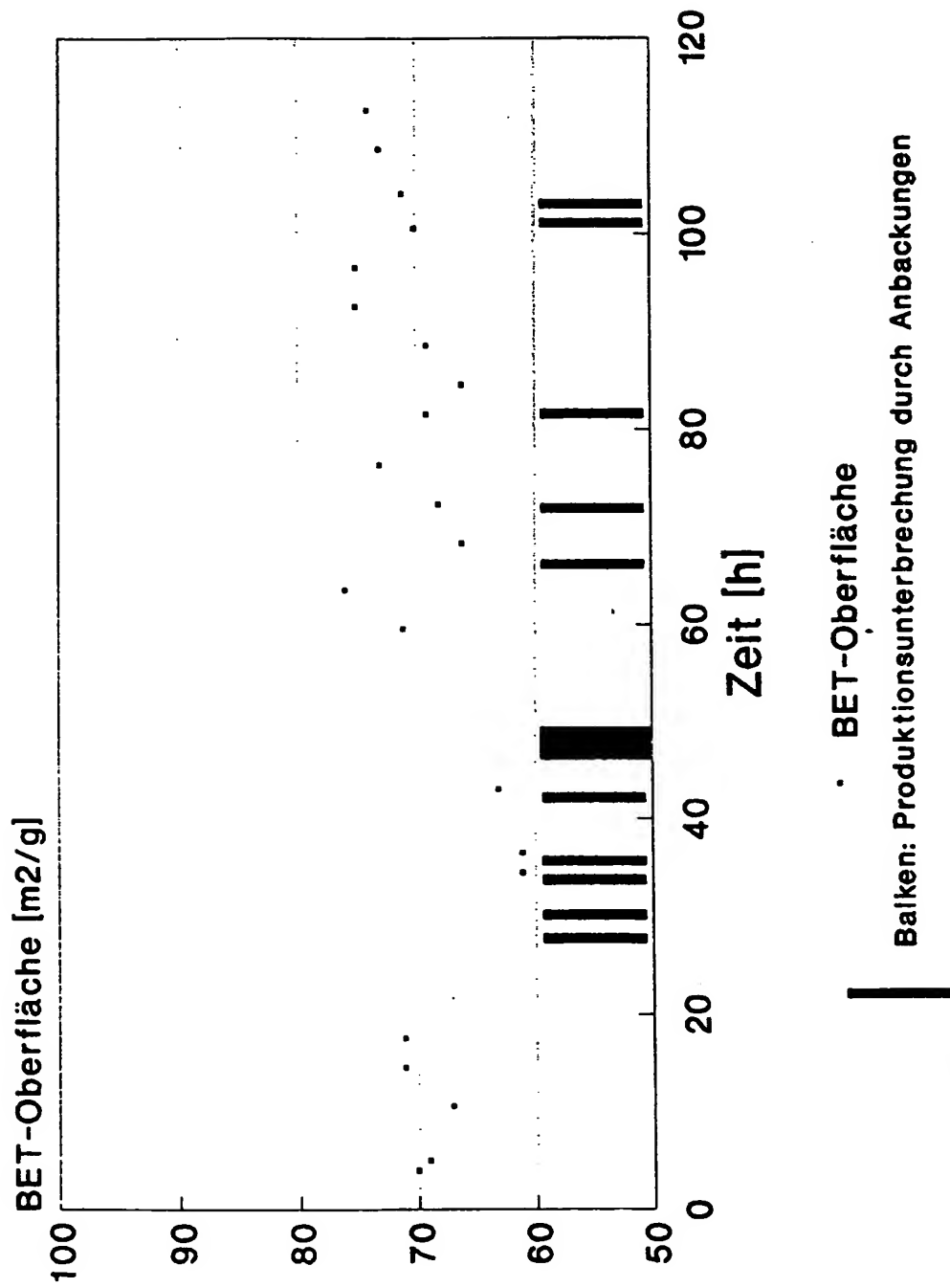
40

45

50

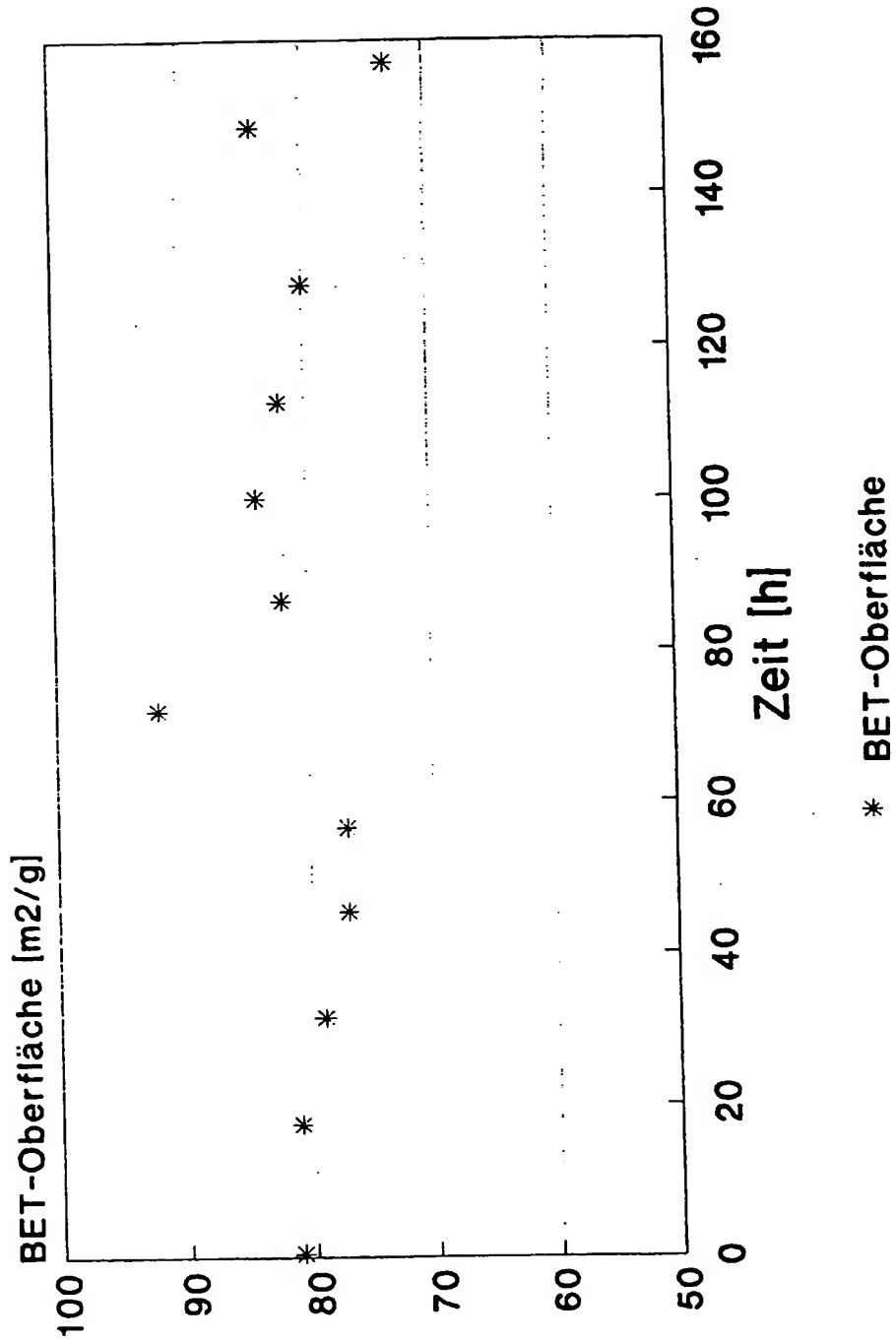
55





FIGUR 2



FIGUR 3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 11 7487

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	EP-A-0 241 647 (DEGUSSA AG) * das ganze Dokument *	1-3	C01G25/02 C01B13/22
D	& DE-A-36 11 449 ---		
Y	DE-A-21 53 671 (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT) * Ansprüche 1-10; Beispiel 1 *	1-3	
A	DE-A-42 14 719 (STARCK) * Spalte 13 - Spalte 15 * -----	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C01G C01B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenart <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>4.März 1996</b>	Prüfer <b>LIBBERECHT, E</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (03.92) (POM/CO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**